

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Patentschrift

(10) DE 40 20 780 C 1

(51) Int. Cl.:

C 08 L 33/00

C 08 L 33/26

C 08 L 41/00

C 08 J 3/00

C 08 J 7/12

A 61 L 15/22

B 01 J 20/26

DE 40 20 780 C 1

(21) Aktenzeichen: P 40 20 780.3-43

(22) Anmeldetag: 29. 6. 90

(43) Offenlegungstag: —

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 29. 8. 91

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,  
DE

DE-OS 35 07 775

DE-OS 33 31 644

DE 31 24 008 A1

US 46 16 063

US 45 35 098

EP 03 16 792 A2

Derwent-Ref. 88-365161/51 der JP 63-275-607 A;

Derwent-Ref. 88-142737/21 der JP 63-083-150 A;

Derwent-Ref. 86-133845/21 der JP 61-069 812 A;

(74) Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

(72) Erfinder:

Dahmen, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 4050  
Mönchengladbach, DE; Mertens, Richard,  
Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 35 03 458 C2  
DE 26 12 846 C3  
DE 38 42 184 A1  
DE 38 01 633 A1  
DE 37 35 141 A1

(54) Pulverförmige, vernetzte, wässrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln

(57) Die Erfindung betrifft ein pulverförmiges, wasserunlösliches, vernetztes, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Harz, das aus a) 55-99,9 Gew.-% polymerisierten, ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenhaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert sind, b) 0-40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren, c) 0,1-5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels und d) 0-30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren gebildet ist, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind. Das Polymer ist dadurch gekennzeichnet, daß das Harzpulver mit 0,1 bis 5 Gew.-% eines Alkylenkarbonats, bezogen auf Harzpulver, beschichtet und auf eine Temperatur von 150 bis 300°C erhitzt worden ist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieses Polymers sowie dessen Verwendung in Sanitärtartikeln wie Windeln u. dgl. und in Absorberkonstruktionen, die aus hydrophilen Fasern und aus Absorberharz bestehen.

K-P.A. zu: 8.1.91/93  
erledigt m. Bf./FAX: 03-6 43

DE 40 20 780 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte, wässrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere (Superabsorber) mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Quellung und Rückhaltevermögen von wässrigen Flüssigkeiten unter Belastung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren sowie ihre Verwendung in absorbierenden Sanitärtartikeln, wie bei Babywindeln, bei der Erwachseneninkontinenz, der Damenhygiene und der Wundabdeckung.

5 Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut, aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärtartikel, wie z. B. in Babywindeln und Damenbinden.

10 Bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Superabsorbern handelt es sich um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrysäure-Pfropfpolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natronlauge oder Kalialauge neutralisiert sind. Die Herstellung der pulverförmigen Superabsorber erfolgt prinzipiell nach zwei Methoden:

15 20 Nach der ersten Methode wird teilneutralisierte Acrylsäure in wässriger Lösung in Gegenwart eines mehrfunktionellen Vernetzers durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das dann zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Diese Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Patentliteratur lehrt ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Konzentrationsverhältnissen, Temperatur, Art und Menge an Vernetzern und Initiatoren. Typische Verfahren sind z. B. beschrieben in US-PS 42 86 082, DE-PS 27 06 135 und US-PS 40 76 663.

25 30 Die zweite Methode ist das inverse Suspensions- oder Emulsionspolymerisationsverfahren. In diesem Prozeß wird eine wässrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkolloiden oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Wasser aus dem Reaktionsgemisch azeotrop entfernt und das Polymerprodukt abfiltriert und getrocknet. Die Vernetzungsreaktion kann durch Einpolymerisieren eines polyfunktionellen Vernetzers, der in der Monomerlösung gelöst ist, und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzungsmittel mit funktionellen Gruppen des Polymeren während einer der Herstellungsschritte erfolgen. Das Verfahrensprinzip ist z. B. in US-PS 43 40 706, DE-PS 37 13 601 und DE-PS 28 40 010 beschrieben.

35 40 Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit, auch freie Quellkapazität genannt, im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Absorptionsvermögen oder auch Quellvermögen oder freie Quellkapazität genannt einerseits und Gelfestigkeit bei einem vernetzten Polymeren andererseits stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US-PS 32 47 171 bekannt ist, ferner aus der US-PS Re 32 649. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hohem Absorptionsvermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewandten Druck (z. B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsverteilung und -aufnahme verhindert. Nach der US-PS Re 32 649 soll daher ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Absorptionsvermögen (Gelvolumen) und Gelstärke angestrebt werden, damit bei der Verwendung derartiger Superabsorber in einer Windelkonstruktion Flüssigkeitsaufnahme, Flüssigkeitstransport, Trockenheit der Windel und der Haut gewährleistet sind. Dabei kommt es nicht nur darauf an, daß das Polymer Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung eines Drucks zurückhalten kann, nachdem das Polymer zunächst frei quellen konnte, sondern auch darauf, Flüssigkeiten auch gegen einen gleichzeitig, d. h. während der Flüssigkeitsabsorption, ausgeübten Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gegebenheiten geschieht, wenn ein Baby oder eine Person auf einem Sanitärtartikel sitzt oder liegt oder wenn es, z. B. durch Beinbewegungen, zur Einwirkung von Scherkräften kommt. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird in der EP 03 39 461 als Aufnahme unter Druck bezeichnet.

45 50 Der zunehmenden Tendenz, aus verständlichen ästhetischen Gründen und aus Umweltaspekten (Verringerung des Deponievolumens) die Sanitärtartikel immer kleiner und dünner zu gestalten, kann nur dadurch entsprochen werden, daß man den großvolumigen Fluffanteil in Windeln reduziert und gleichzeitig den Anteil an Superabsorber erhöht. Hierdurch muß der Superabsorber zusätzliche Aufgaben bezüglich Flüssigkeitsaufnahme und -transport übernehmen, die vorher der Fluff erfüllte, welche die bisher bekannten Superabsorber nicht ausreichend erfüllen können.

55 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, superabsorbierende Polymere bereitzustellen, die die charakteristische Eigenschaftskombination wie hohe Retentionskapazität, hohe Gelstärke und hohes Aufnahmevermögen unter Druck in besonderem Maße besitzen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens für die Herstellung solcher Absorptionsmittel.

60 65 Diese Aufgabe wird gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch die Beschichtung eines teilchenförmigen Absorberharzes mit 0,1 bis 5 Gew-% Alkylencarbonaten und anschließende Erhitzung auf 150 bis 300°C eine bedeutende Verbesserung der Aufnahme unter Druck bei gleichzeitig hohen Retentionswerten und hohen Gelstärken erzielt werden kann.

Die Oberflächenbehandlung von wasserabsorbierenden Harzen ist bereits bekannt. So werden in der US-PS 40 43 952 zur Verbesserung der Dispergierbarkeit in Wasser polyvalente Metallverbindungen und in der US-PS 40 51 086 zur Verbesserung der Aufnahmgeschwindigkeit Glyoxal empfohlen. In den Patentschriften EP 00 83 022 (zur verbesserten Dispergierbarkeit in Wasser und zur Verbesserung des Absorptionsvermögens), DE-OS 33 31 644 (zur Verbesserung der Resistenz gegen Salzlösungen bei hoher Wasseraufnahmgeschwindigkeit), DE-OS 35 07 775 (ebenfalls zur Erhöhung der Salzbeständigkeit bei guter Flüssigkeitsabsorption und

Gelfestigkeit), DE-OS 35 23 617 (zur Verbesserung der Fließfähigkeit und dem Verhindern des Zusammenbak-  
kens), DE-OS 36 28 482 (zur Verbesserung der Wasseraufnahme bei wiederholter Verwendung) und EP  
03 49 240 (zur Erzielung eines Gleichgewichtes zwischen Absorptionsvermögen und Absorptionsgeschwindig-  
keit sowie Gelfestigkeit und Saugkraft) wird die Nachbehandlung von Harzen mit zwei- oder mehrfunktionelle  
Gruppen enthaltenden Vernetzungsmitteln beschrieben, die mit den Carboxyl- oder Carboxylatgruppen oder  
anderen im Polymer enthaltenen Gruppen reagieren können. Hierbei wird entweder das Pulver direkt mit den  
Komponenten, ggf. unter Mitverwendung geringer Mengen Wasser und Lösungsmittel, vermischt oder das  
Pulver in einem inerten Lösungsmittel dispergiert oder 10 bis 40 Gew% Wasser enthaltende Polymere werden in  
einem hydrophilen oder hydrophoben Lösungsmittel dispergiert und anschließend oder gleichzeitig mit dem  
Vernetzungsmittel vermischt. Als Vernetzungsmittel können Polyglycidylether, Haloepoxiverbindungen, Polyole,  
Polyamine oder Polyisocyanate verwendet werden. Neben diesen werden in DE-OS 33 14 019, EP 03 17 106  
(jeweils zur Erreichung von hoher Absorptionsmenge und hoher Absorptionsgeschwindigkeit) und DE-OS  
37 37 196 (hohes Absorptionsvermögen und Hohe Aufnahmegergeschwindigkeit bei gleichzeitiger großer Gelfe-  
stigkeit) weiterhin polyfunktionelle Aziridinverbindungen, Alkyl-di-(tri)-halogenide und öllösliche Polyepoxiver-  
bindungen erwähnt. In der DE-OS 35 03 458 (zur Erzielung eines Polymeren mit gutem Wasserabsorptionsver-  
mögen, hoher Wasserabsorptionsrate und hoher Gelfestigkeit bei nicht-klebrigem Gel) erfolgt die Aufbringung  
eines Vernetzungsmittels auf ein Polymerharz in Gegenwart eines inerten anorganischen Pulvermaterials wie  
SiO<sub>2</sub> ohne Verwendung organischer Lösungsmittel. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß anschließend  
eine Temperaturbehandlung der Harze erfolgt, sowie ferner, daß die zur Oberflächenbehandlung verwendeten  
Vernetzer wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen.

Einen Hinweis darauf, daß durch eine Oberflächenbehandlung von Absorberharzen die Aufnahme unter  
Druck gesteigert werden kann oder daß die Eigenschaftskombination von hoher Retentionskapazität, hoher  
Gelstärke und hohem Aufnahmevermögen unter Druck gleichzeitig erreicht werden kann, läßt der vorstehend  
beschriebene Stand der Technik nicht erkennen.

Die meisten der bisher verwendeten Vernetzungsmittel haben nachteilige toxische Eigenschaften. Sie können  
deshalb auf einem so sensitiven Gebiet wie dem Hygiene sektor wegen des gesundheitsgefährdenden Potentials  
nicht verwendet werden. Neben der noch relativ harmlosen Gefahr einer Hautreizung zeigen Epoxy-, Glycidyl-,  
organische Halogenverbindungen und Isocyanate sensibilisierende Wirkung und vielfach ein cancerogenes und  
mutagenes Potential. Der Einsatz von Polyaminen verbietet sich wegen möglicher Nitrosaminbildung. Jedenfalls  
muß für den Einsatz in Babywindeln und anderen Hygieneartikeln eine sorgfältige Entfernung nicht reagierter  
Anteile der toxikologisch bedenklichen Vernetzungsmittel aus den Polymeren erfolgen. Das bedingt zusätzliche  
und aufwendige Reinigungsschritte, die die bekannten Herstellungsprozesse von der Kostenseite stark belasten  
und unwirtschaftlich gestalten.

Erfindungsgemäß können als Alkylencarbonate z. B. eingesetzt werden: 1,3-Dioxolan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxo-  
lan-2-on, 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hy-  
droxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on oder  
1,3-Dioxepan-2-on. Besonders bevorzugt werden 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on.

Das wasserabsorbierende Polymerisat, das zur Beschichtung verwendet werden kann, wird erhalten durch  
Polymerisation von 55—99,9 Gew% Monomeren mit Säuregruppen, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure,  
2-Acrylamido-2-methylpropansulfosäure oder Mischungen dieser Monomeren; die Säuregruppen liegen min-  
destens zu 25 Mol% neutralisiert vor, so z. B. als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze. Bevorzugt liegt der  
Neutralisationsgrad bei mindestens 50 Mol%. Besonders bevorzugt ist ein Polymerisat, das aus vernetzter  
Acrylsäure oder Methacrylsäure gebildet ist, die zu 50—80 Mol% neutralisiert ist.

Als weitere Monomere können für die Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerisate 0—40 Gew%  
Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoalkyl(meth)-acrylat, Dimethylaminopropyl-  
acrylamid oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid verwendet werden. Höhere Anteile als 40% dieser  
Monomerer verschlechtern die Quellsfähigkeit der Polymerisate.

Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte  
Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive  
funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen tragen. Beispiele  
haft seien genannt: Acrylate und Methacrylate von Polyolen, wie Butandiol-diacrylat, Hexandiol-dimethacrylat,  
Polyglykol-diacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, oder Allylacrylat, Diallylacrylamid, Triallylamin, Diallylether,  
Methylenbisacrylamid oder N-methylolacrylamid.

Als wasserlösliche Polymere können im wasserabsorbierenden Polymerisat 0—30 Gew% teil- oder vollver-  
seifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäuren  
enthalten sein. Das Molekulargewicht dieser Polymeren ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte  
wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Polyvinylalkohol oder Gemische dieser Polymeren. Der bevorzugte  
Gehalt an solchen wasserlöslichen Polymeren im wasserabsorbierenden Polymerisat liegt bei 1—5 Gew%,  
insbesondere wenn Stärke und/oder Polyvinylalkohol als lösliche Polymere vorhanden sind. Die wasserlöslichen  
Polymere können als Ppropfpolymeren mit den Säuregruppen enthaltenden Polymeren vorliegen.

Bevorzugt werden neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure  
erhalten worden sind, solche verwendet, die zusätzlich Anteile von ppropfpolymerisierter Stärke oder von  
Polyvinylalkohol enthalten.

Hinsichtlich der Teilchenform des eingesetzten Absorber-Polymerisates gibt es keine speziellen Einschrän-  
kungen. Das Polymer kann in Form von Kugelchen vorliegen, die durch inverse Suspensionspolymerisation  
erhalten wurden oder von unregelmäßig geformten Teilchen, die durch Trocknung und Pulverisierung der  
Gelmasse aus der Lösungspolymerisation stammen. Die Teilchengröße liegt normalerweise zwischen 20 und  
2000 µm, bevorzugt zwischen 50 und 850 µm.

Zur Beschichtung können die wasserabsorbierenden Polymerisate mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Alkylenkarbonats vermischt werden. Die Menge Alk. holt wird von der Löslichkeit des Alkylenkarbonats bestimmt und wird aus technischen Gründen, wie z. B. Explosionsschutz, so gering wie möglich gehalten. Geeignete Alkohole sind Methanol, Ethanol, Butanol oder Butylglykol sowie Gemische dieser Alkohole. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser, das in einer Menge von 0,3—5,0 Gew.-%, bezogen auf Polymerisat, verwendet wird. Es besteht auch die Möglichkeit, das Alkylenkarbonat aus einer Pulvermischung, z. B. mit einem anorganischen Trägermaterial wie SiO<sub>2</sub>, aufzubringen.

Um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen, ist eine gleichmäßige Verteilung des Alkylenkarbonats auf dem Polymerisatpulver erforderlich. Dazu führt man die Vermischung in geeigneten Mischern durch, wie z. B. Wirbelbettmischer, Schaufelmischer, Walzenmischer oder Doppelschneckenmischer.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Beschichtung des Absorberpolymerisates während eines der Verfahrensschritte bei der Herstellung des Polymerpolymerisates vorzunehmen. Hierzu ist besonders der Prozeß der inversen Suspensionspolymerisation geeignet.

Die sich an die Beschichtung anschließende thermische Behandlung wird bei 150—300°C durchgeführt, bei Verwendung der bevorzugten Alkylenkarbonate bei 180—250°C. Sie ist abhängig von der Verweilzeit und der Art des Alkylenkarbonats. Bei 150°C muß die thermische Behandlung über mehrere Stunden durchgeführt werden, während bei 250°C wenige Minuten, z. B. 0,5 bis 5 Minuten ausreichen, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Die thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden; beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbetttrockner, Tellertrockner oder Infrarottrockner genannt.

Die Polymeren gemäß der Erfindung können in großtechnischer Weise nach kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können für weite Anwendungsgebiete eingesetzt werden. Wenn sie z. B. als Absorbierungsmittel in Damenbinden und Windeln oder zur Wundabdeckung verwendet werden, dann besitzen sie die Eigenschaft, daß sie große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder anderen Körperflüssigkeiten schnell absorbieren. Die Absorptionsfähigkeit und -geschwindigkeit unter gleichzeitig einwirkender Druckbelastung ist viel höher als bei bekannten Produkten. Da die erfindungsgemäßen Mittel die absorbierten Flüssigkeiten auch unter Druck zurückhalten, sind die Mittel besonders anwendungsfreudlich. Sie sind bevorzugt geeignet, in höheren Konzentrationen, bezogen auf hydrophiles Fasermaterial wie z. B. Fluff, eingesetzt zu werden, als dies bisher möglich war, und zeigen ausgezeichnete Absorptionseigenschaften in Konstruktionen, die 98 bis 20 Gew.% hydrophile Fasern und 2 bis 80 Gew.% des Absorberharzes enthalten.

Die erfindungsgemäß beschichteten Polymeren werden in Absorberartikeln für die verschiedensten Anwendungszwecke eingesetzt, z. B. durch Mischen mit Papier oder Fluff oder synthetischen Fasern oder Verteilen des Mittels zwischen Substraten aus Papier, Fluff oder nichtgewebten Textilien oder durch Verformung in Trägermaterialien zu einer Bahn.

Die für die Beschichtung von Polymerpolymerisaten erfindungsgemäß verwendeten Alkylenkarbonate besitzen keine toxikologisch bedenklichen Eigenschaften.

Die durch Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Alkylenkarbonaten und nachfolgende Erhitzung erhaltenen Superabsorber weisen überraschenderweise eine bedeutende Verbesserung der Aufnahme von Flüssigkeit unter Druck hinsichtlich Geschwindigkeit und Gesamtkapazität bei gleichzeitig hoher Gelstärke und hohen Retentionen auf, wobei insbesondere eine sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck erreicht wird, so daß 80% der Gesamtkapazität bereits nach 15 Minuten erreicht werden. Die Aufnahme unter Druck (AUL) liegt über 25 g/g bei einer Belastung von 20 g/cm<sup>2</sup>, bevorzugt über 27 g/g bei Retentionswerten (TB) von mindestens 28 g/g, vorzugsweise über 30 g/g, wenn die Absorption mit 0,9%iger Natriumchloridlösung gemessen wird. Die Summe aus Retention und Aufnahme unter Druck ist größer als 53 g/g, vorzugsweise größer als 60 g/g. Die Gelfestigkeit der erfindungsgemäßen Produkte beträgt bei einem Gelvolumen von 28 g/g mindestens 2000 N/m<sup>2</sup>.

#### Testmethoden:

Zur Charakterisierung der wasserabsorbierenden Polymerisate wurden Retention (TB), Aufnahme unter Druck (AUL) und Schermodul gemessen.

Die Retention wird nach der Teebeutelmethode bestimmt und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Ca 200 mg Polymerisat werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 20 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaut. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 5 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Polymerisat läßt man als Blindwert mitlaufen:

$$\text{Retention} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{\text{Einwaage}} \text{ (g/g)}$$

Die Aufnahme unter Druck (Druckbelastung 20 g/cm<sup>2</sup>) wird nach der in der EP 03 39 461, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt: In einen Zylinder mit Siebboden gibt man die Einwaage an Superabsorber und belastet das Pulver mit einem Stempel, der einen Druck von 20 g/cm<sup>2</sup> ausübt. Der Zylinder wird anschließend auf einen Demand-Absorbency-Tester (DAT) gestellt, wo man den Superabsorber eine Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung saugen läßt.

Der Schermodul wird mit einem Carri-Med-Stress-Rheometer mit einer Platte-Platte-Konfiguration gemessen. Zur Bestimmung des Schermoduls läßt man 1 g wasserabsorbierendes Polymerisat in 28 g 0,9%iger NaCl-

# DE 40 20 780 C1

Lösung für 1 Std. quellen und mißt anschließend an diesem gequollenen Gel den Schermodul in Abhängigkeit von der Frequenz (0,1 – 10 Hz). Der Wert bei 10 Hz wird als Speichermodul G' angegeben.

Die wasserabsorbierenden Polymerisatpulver, die in den nachfolgenden Beispielen zur Beschichtung mit einem Alkylencarbonat verwendet werden, wurden nach den bekannten Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation hergestellt. Alle %-Angaben beziehen sich auf Pulver.

5

## BEISPIEL 1

Eine pulverförmige, mit Trimethylolpropantriacrylat vernetzte Polyacrylsäure, die zu 70 Mol% als Natriumsalz neutralisiert vorlag, wurde auf 50–850 µm abgesiebt (Pulver A). 100 g Pulver A wurden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung aus je 2,5 g 1,3-Dioxolan-2-on, Wasser und Ethanol vermischt und anschließend für 1 Std. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

10

Zum Vergleich wurden 100 g Pulver A mit einer Mischung aus 2,5 g Wasser und 2,5 g Ethanol vermischt und ebenfalls 1 Std. bei 180° erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurden die Pulver nochmals auf 50–850 µm gesiebt, und es wurden die Retention (TB), die Aufnahme unter Druckbelastung (AUL) sowie der Speichermodul G' bestimmt:

15

	TB, g/g	AUL, g/g	Summe TB + AUL	G', N/m <sup>2</sup>	
Pulver A	45	6	51	1200	
Beispiel 1	41	33	74	2600	
Vergleichsbeispiel ohne 1,3-Dioxolan-2-on	45	6	51	1200	20
					25

## BEISPIELE 2–4

Drei pulverförmige, unterschiedlich stark vernetzte Polyacrylsäuren, die zu 70 Mol% als Natriumsalz neutralisiert vorlagen (Pulver B, C, D), wurden entsprechend Beispiel 1 mit 1,3-Dioxolan-2-on vermischt und für 1 Std. bei 180°C im Ofen erhitzt:

30

	1,3-Dioxolan-2-on / H <sub>2</sub> O / Ethanol, %	TB, g/g	AUL, g/g	Summe TB + AUL	G', N/m <sup>2</sup>	
Pulver B	—	39	11	50	1800	
Beispiel 2	1,5 / 2,0 / 2,0	36	30	66	3000	
Pulver C	—	36	13	49	2300	
Beispiel 3	1,0 / 2,0 / 2,0	34	31	65	3200	35
Pulver D	—	31	17	48	4000	
Beispiel 4	0,2 / 1,0 / 2,0	30	30	60	4200	40

## BEISPIELE 5–8

100 g Pulver B wurden mit verschiedenen Carbonaten, gelöst in einer Mischung aus Wasser und Ethanol, vermischt und in einem Ofen bei 215°C erhitzt.

45

	Carbonat	Menge Car- bonat	Zeit Min.	TB g/g	AUL g/g	Summe TB + AUL	G', N/m <sup>2</sup>	
Pulver B	—	—	—	39	11	50	1800	
Beispiel 5	4-Methyl-1,3- dioxolan-2-on	2 g	20	37	31	68	2500	55
Beispiel 6	1,3-Dioxolan-2-on	2 g	15	37	30	67	2600	
Beispiel 7	4-Methyl-1,3- dioxolan-2-on	2 g	30	36	33	69	2600	60
Beispiel 8	4-Ethyl-1,3- dioxolan-2-on	2 g	20	37	30	67	2400	

## BEISPIELE 9–13

10 Verschiedene Mengen 1,3-Dioxolan-2-on bzw. Wasser wurden mit 100 g Pulver A vermischt und 1 Std. bei 180°C in einem Ofen erhitzt.

65

# DE 40 20 780 C1

		1,3-Dioxolan-2-on / H <sub>2</sub> O, %	TB, g/g	AUL, g/g	Summe TB + AUL	G', N/m <sup>2</sup>
5	Pulver A	—	45	6	51	1200
	Beispiel 9	0,5 / 0,5	43	28	71	2350
	Beispiel 10	1,0 / 1,0	41	32	73	2450
	Beispiel 11	1,5 / 1,5	40	34	74	2500
10	Beispiel 12	2,0 / 2,0	37	34	71	2700
	Beispiel 13	3,5 / 3,5	32	32	67	2800

## BEISPIELE 14—19

100 g Pulver B wurden mit einer wäßrigen Lösung 1,3-Dioxolan-2-on vermischt und mit der erwärmten Luft eines Heißluftgebläses auf verschiedene Temperaturen erwärmt. Die Temperatur des Luftstroms wurde vor Kontakt mit dem Pulver gemessen.

	EC*, %	H <sub>2</sub> O, %	T, °C	Zeit, Min.	TB, g/g	AUL, g/g	Summe TB + AUL
20	Pulver B	—	—	—	39	11	50
	Beispiel 14	2,5	2,0	215	5	38	66
	Beispiel 15	2,5	2,0	215	10	36	65
25	Beispiel 16	2,5	2,5	215	20	34	62
	Beispiel 17	1,0	1,5	250	2	38	67
	Beispiel 18	1,0	1,0	250	5	36	65
	Beispiel 19	1,0	1,0	250	10	34	64

30 \*) EC = 1,3-Dioxolan-2-on.

## BEISPIELE 20—23

35 Pulverförmige, vernetzte, Stärke bzw. Polyvinylalkohol enthaltende Polyacrylsäuren, die zu 70 Mol% als Natriumsalz neutralisiert vorlagen (Pulver E, F, G, H), wurden mit wäßrig-alkoholischen Lösungen von 1,3-Dioxolan-2-on vermischt und 2 Std. bei 170°C in einem Ofen erwärmt:

	PVA <sup>1)</sup> %	Stärke %	EC	H <sub>2</sub> O %	EtOH <sup>2)</sup>	TB g/g	AUL g/g	Summe TB + AUL	G', N/m <sup>2</sup>
40	Pulver E	3,5	—	—	—	45	7	52	1300
	Beispiel 20	3,5	—	2	1	37	30	67	2400
	Pulver F	4,5	—	—	—	45	6	51	1200
	Beispiel 21	4,5	—	1	1	41	28	69	2100
	Pulver G	—	3,5	—	—	41	7	48	1600
	Beispiel 22	—	3,5	1,5	1	35	29	64	2200
	Pulver H	—	6,0	—	—	40	7	47	1600
50	Beispiel 23	—	6,0	1	1	34	29	63	2300

50 1) PVA = Polyvinylalkohol.

2) EtOH = Ethanol.

## BEISPIELE 24—26

55 Vernetzte, pulverförmige Copolymeren aus Acrylsäure/2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (Pulver K), Acrylsäure/Acrylamid (Pulver L) und Acrylsäure/Dimethylaminopropylacrylamid (Pulver M) wurden mit wäßrig-äthanolischen Lösungen von 1,3-Dioxolan-2-on vermischt und 15 Minuten bei 215°C in einem Ofen erhitzt.

	AcS / Comonomer <sup>(1)</sup> Gew%	EC	H <sub>2</sub> O %	EtOH <sup>(1)</sup>	TB g/g	AUL g/g	Summe TB + AUL	G', N/m <sup>2</sup>
Pulver K	65 / 35 AMPS		—		35	7	42	2700
Beispiel 24	65 / 35 AMPS	0,3	1,0	2,0	34	29	63	3450
Pulver L	80 / 20 AcA		—		37	6	43	1900
Beispiel 25	80 / 20 AcA	0,5	1,0	1,0	34	28	62	3000
Pulver M	90 / 10 DIMAPA		—		39	6	45	1600
Beispiel 26	90 / 10 DIMAPA	0,5	1,0	1,0	36	28	64	2350

(1) AMPS = 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.  
 AcA = Acrylamid.  
 DIMAPA = Dimethylaminopropylacrylamid.  
 EC = 1,3-Dioxolan-2-on.  
 EtOH = Ethanol.

## BEISPIELE 27 – 30

Die Verwendung der erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Polymerisate wurde in schichtartig aufgebauten Konstruktionen aus Fluff und wasserabsorbierendem Polymerisat geprüft. Runde Konstruktionen (Durchmesser 5,8 cm) aus 3 Fluff-Schichten und 2 Schichten wasserabsorbierendem Polymerisat wurden in einen Büchnertrichter gelegt und mit 20 g/cm<sup>2</sup> belastet. Der Büchnertrichter ist über einen Schlauch mit einem Reservoir von 0,9%iger NaCl-Lösung verbunden. Man läßt die Konstruktion 15 Minuten bzw. 1 Std. lang saugen, schweißt sie anschließend in einen großen Teebeutel ein und schleudert in einer Trommel mit 23 cm Durchmesser für 5 Minuten bei 1400 Upm. Die Aufnahme des Polymerisates wird wie folgt berechnet:

$$\text{Aufnahme} = \frac{\text{g (Teebeutel mit Fluff/Polymerisat)} - \text{g (Teebeutel mit Fluff/ohne Polymerisat)}}{\text{Einwaage Harz}}$$

	Wasserabsorbierendes Polymerisat aus Beispiel	% Anteil Polymerisat in der Konstruktion	Aufnahme g/g 15 Min	Aufnahme g/g 60 Min
Beispiel 27	1	40	26	32
Beispiel 28	11	40	27	34
Beispiel 29	13	40	25	30
Beispiel 30	20	40	25	28
Vergleich:	Pulver B	40	10	16
	Pulver D	40	16	20

## Patentansprüche

1. Pulverförmiges, wasserunlösliches, vernetztes, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Polymerisat, gebildet aus

- a) 55 – 99,9 Gew% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol% neutralisiert sind,
- b) 0 – 40 Gew% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 – 5,0 Gew% eines Vernetzungsmittels,
- d) 0 – 30 Gew% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisatpulver mit 0,1 bis 5 Gew% eines Alkylencarbonats, bezogen auf Polymerisatpulver, beschichtet und auf eine Temperatur von 150 bis 300°C erhitzt worden ist.

2. Absorbierendes Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es

- a) eine Retention von mindestens 28 g an 0,9%iger Natriumchloridlösung pro g Harz,
- b) eine Aufnahme von mindestens 25 g an 0,9%iger Natriumchloridlösung pro g Harz unter einem Druck von 20 g/cm<sup>2</sup>,
- c) eine Gelstärke, gemessen als Schermodul, von mindestens 2000 N/m<sup>2</sup> bei einem Gelvolumen von 28 g 0,9%iger Natriumchloridlösung pro g Harz aufweist.

3. Absorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als säuregruppenhaltigen Monomeren gebildet ist.

4. Absorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenen Monomeren zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind.

5. Wasserabsorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Acrylsäure als einzigem säuregruppenenthaltenden Monomer, die zu 50—80 Mol% neutralisiert ist, gebildet ist.
- 5      6. Wasserabsorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Polymere in Konzentrationen von 1—5 Gew% eingesetzt sind.
7. Wasserabsorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymere Stärke und/oder Polyvinylalkohol eingesetzt sind.
- 10     8. Absorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß 0,2—3,5 Gew% Alkylencarbonate verwendet sind.
9. Absorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylen-carbonate 1,3-Dioxolan-2-on und/oder 4-Methyl-1,3-Dioxolan-2-on verwendet sind.
- 15     10. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, wasserunlöslichen, vernetzten, wäßrige und seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierenden Polymerisates, das aus
- a) 55—99,9 Gew% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol% neutralisiert sind,
  - b) 0—40 Gew% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
  - c) 0,1—5,0 Gew% eines Vernetzungsmittels,
  - d) 0—30 Gew% eines wasserlöslichen Polymeren,
- 20     wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisatpulver mit 0,1—5,0 Gew% eines Alkylencarbonates, bezogen auf Harzpulver, beschichtet und auf eine Temperatur von 150 bis 300°C erhitzt wird.
- 25     11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des Polymerisatpulvers mit einer Lösung des Alkylencarbonats in Wasser oder einem Alkohol oder einem Wasser/Akkohol-Gemisch vorgenommen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Lösung beschichtet, die das Alkylencarbonat in einer Konzentration von 0,2—3,5 Gew%, bezogen auf Polymerisat, enthält.
13. Verwendung von absorbierenden Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 9 in Körperflüssigkeiten absorbierenden Sanitärtartikeln wie Windeln, Inkontinenzhilfen, Damenbinden und Wundabdeckungen.
14. Verwendung von absorbierenden Polymerisaten nach Ansprüchen 1 bis 9 in Absorberkonstruktionen, die zu 98 bis 20 Gew% aus hydrophilen Fasern und zu 2 bis 80 Gew% aus Absorberpolymerisat bestehen.

35

40

50

55

60

65